

Интерес к физико-химическим исследованиям таких биохимических молекул, каковыми являются сахара различного пространственного строения, до сих пор не ослабевает. Остаются востребованными, но неопределенными, такие важные термохимические параметры, как энтропия сгорания ($\Delta S_{\text{сгор}}$) и образования ($\Delta S_{\text{обр}}$). Эти параметры, как правило, трудно определить методом экспериментальной калориметрии; в таких случаях пользуются теоретическими расчетами с применением известного уравнения Гиббса (1) [1] $\Delta G_{\text{сгор/обр}} = \Delta H_{\text{сгор/обр}} - T \Delta S_{\text{сгор/обр}}$ (1) Известно, что процесс сгорания органических соединений описывается термохимическим уравнением (2), включающем в своей правой части кроме продуктов сгорания в газообразной (г) или жидкой (ж) фазе значение изменения термодинамической функции (ΔF_0): свободной энергии (ΔG_0), энтальпии (ΔH_0) или энтропии (ΔS_0) $\text{CaHbOc} + \text{O}_2 \rightarrow a \text{CO}_2(\text{г}) + b/2 \text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \Delta F_0 \text{ сгор/обр}$, (2) где a, b, c – стехиометрические коэффициенты. В монографии [2] и таблице 1 приведены значения свободных энергий сгорания ($\Delta G_{\text{сгор}}$) и образования ($\Delta G_{\text{обр}}$) пяти различных сахаров и их трех фосфорилированных видов: α -D-галактоза (I), α -D-глюкоза (II), α -D-лактоза (III), α -D-сахароза (IV), D-фруктоза (V), рибозо-5-фосфат (VI), фруктозо-6-фосфат (VII) и фруктозо-1,6-дифосфат (VIII). Ранее было показано, что величины теплот сгорания органических соединений ($\Delta H_{\text{сгор}}$) можно эффективно вычислить в рамках однофакторного регрессионного анализа [3-5], т.е. при построении различных корреляционных уравнений между определёнными ранее экспериментально значениями энтальпий сгорания соединений и числом участвующих в них связеобразующих, валентных электронов (уравнение 3) $\Delta H_{\text{сгор}} = i - f(N - g)$, (3) где i и f это корреляционные коэффициенты, характеризующие структурно-тепловые вклады в энтальпию сгорания и «чувствительность» последней к общему числу электронов N, из которого вычитается число (g) неподелённых электронных пар гетероатомов в различных функциональных группах: для IV группы Периодической системы элементов (углерод и ниже) $g = 0$, для V группы (азот и ниже) $g = 1$, для VI группы (кислород и ниже) $g = 2$. Уравнение аналогичного вида (4) можно представить для характеристики других термодинамических функций – свободной энергии сгорания и образования, энтропии сгорания и образования [1] $\Delta F_{\text{сгор/обр}} = i \pm f(N - g)$. (4) На этом основании мы рассчитали уравнение (5), принимая во внимание $\Delta G_{\text{сгор}}$ всех восьми представленных в таблице 1 значений $\Delta G_{\text{сгор}} = (37.5 \pm 18.5) - (121.7 \pm 0.6)(N - g)$. (5) $r = 0.999$, $S_0 = 18.0$, $n = 8$. Уравнение (6) включает пять значений свободных энергий образования ($\Delta G_{\text{обр}}$) для сахаров (I-V); существенный вклад энергии внутримолекулярных водородных связей кислых фосфорильных групп в сахарах (VI-VIII) не позволяет включить эти соединения в общую корреляцию $\Delta G_{\text{обр}} = (-303.9 \pm 20.8) - (25.6 \pm 0.6)(N - g)$. (6) $r = 0.999$, $S_0 = 15.3$, $n = 5$. В литературе известны теплоты сгорания ($\Delta H_{\text{сгор}}$) и образования ($\Delta H_{\text{обр}}$) в конденсированном состоянии пяти углеводов (I-V), не содержащих фосфорных

групп (табл. 1). Это дало возможность рассчитать уравнения (7) и (8) $\Delta H_{\text{сгор}} = (24.7 \pm 8.5) - (117.9 \pm 0.2) (N-g) (7) r 0.999, S_o 6.5, n 5, \Delta H_{\text{обр}} = (-322.6 \pm 5.3) - (39.5 \pm 0.1) (N-g) (8) r 0.999, S_o 3.9, n 5$. С использованием этих зависимостей были вычислены значения теплот сгорания и образования для фосфорилированных сахаров (VI-VIII) (табл. 1). Величины энтропии сгорания ($\Delta S_{\text{сгор}}$) и образования ($\Delta S_{\text{обр}}$) сахаров (I-V) были вычислены по уравнению (1) и представляют собой положительные и отрицательные значения, что следует из определения энтропии как функции, характеризующей хаотическое состояние термодинамической системы [1]. В случае сгорания молекулы сахара в атмосфере кислорода образуется большее число частиц по сравнению с исходным состоянием, что ведет к положительному значению энтропии. При образовании той же молекулы из простых атомов уменьшается число частиц и общее число степеней свободы системы; следствием является отрицательное значение энтропии (табл. 1). Однако оба типа величин энтропии хорошо описываются уравнениями (9) и (10), в которые, как и в предыдущих случаях входит параметр (N-g), характеристика которого дана выше $\Delta S_{\text{сгор}} = (-141.0 \pm 94.7) + (14.9 \pm 2.7) (N-g) (9) r 0.955, S_o 70.3, n 5, \Delta S_{\text{обр}} = (-92.2 \pm 59.5) - (45.9 \pm 1.7) (N-g) (10) r 0.998, S_o 43.9, n 5$. Значения теплот сгорания, образования и энтропии фосфорилированных сахаров (VI-VIII) были вычислены по уравнениям (7-10) и представлены в таблице 1. Таблица 1 - Термодинамические параметры сгорания и образования (кДж моль⁻¹ и Дж моль⁻¹ К⁻¹) сахаров в конденсированной фазе при 298 К № соедин. Соединение Брутто-формула Число элек-тронов - $\Delta G_{\text{эксп}}$ - $\Delta H_{\text{эксп}}$ ΔS_o выч ($\pm 5\%$) сгор обр сгор обр I C₆H₁₂O₆ 24 2865.9 923.5 2804.5 а 1271.5 а 206.0 ± 10.3 -1217.4 ± 53.4 II C₆H₁₂O₆ 24 2872.2 917.2 2803.36 1272.8 6 231.2 ± 11.5 -1187.6 ± 60.0 III C₁₂H₂₂O₁₁ 48 5826.5 1515.2 5629.5 а 2214.2 а 661.1 ± 33.0 -2345.5 ± 117.3 IV C₁₂H₂₂O₁₁ 48 5789.9 1551.8 5643.4 в 2221.2 г 491.6 ± 24.5 -2246.3 ± 112.3 V C₆H₁₂O₆ 24 2874.1 915.4 2809.8 д 1266.2 д 215.8 ± 10.7 -1177.2 ± 58.8 VI C₅H₁₁O₈P 20 2414.9 1599.9 2333.3 ± 11.7 1112.6 ± 5.6 157.0 ± 7.8 -1010.2 ± 50.5 VII C₆H₁₃O₉P 24 2888.1 1758.3 2804.9 ± 14.0 1270.6 ± 6.3 216.6 ± 10.8 -1193.8 ± 59.7 VIII C₆H₁₄O₁₂P₂ 24 2902.5 2600.8 2804.9 ± 14.0 1270.6 ± 6.3 216.6 ± 10.8 -1193.8 ± 59.7 а Данные работы [6]. б Данные работы [7]. в Данные работы [8]. г Данные работы [9]. д Данные работы [10].